

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-302739

(43)Date of publication of application : 13.11.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/08

(21)Application number : 09-109700

(71)Applicant : SEIKO INSTR INC

(22)Date of filing : 25.04.1997

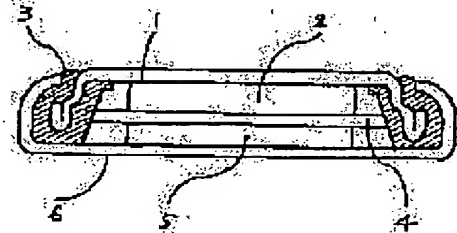
(72)Inventor : HAYASAKA TOYOO
TAKASUGI SHINICHI
YAHAGI SEIJI
SAKAI TSUGIO
TAWARA KENSUKE

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery having a gasket durable to a high temperature treatment.

SOLUTION: This non-aqueous secondary battery comprises a lithium-containing silicon oxide as an anode 2 and an iron sulfide as a cathode 5, or lithium-containing silicon oxide as an anode 2 and a lithium-containing titanium oxide as a cathode 5, or a lithium-containing titanium oxide as an anode 2 and lithium-containing manganese oxide as a cathode 5. In this case, a linear chain type PPS to which glass fiber or thermoplastic elastomer is added is used as a gasket 3 put between the cathode can and an anode can.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration].

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-302739

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 2/08

識別記号

F I

H 0 1 M 2/08

S

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-109700

(22) 出願日 平成9年(1997)4月25日

(71) 出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 早坂 豊夫

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(72) 発明者 高杉 信一

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(72) 発明者 矢作 誠治

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 林 敬之助

最終頁に続く

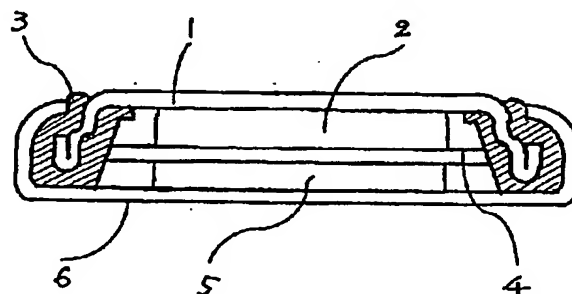
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温処理に可能なガスケットを有する二次電池の提供。

【解決手段】 リチウムを含有するけい素酸化物を負極、鉄の硫化物を正極、またはリチウムを含有するけい素酸化物を負極、リチウムを含有するチタン酸化物を正極、またはリチウムを含有するチタン酸化物を負極、リチウムを含有するマンガン酸化物を正極とする非水電解質電池において、正極缶と負極缶の間に介在するガスケットとして、ガラス繊維または熱可塑性エラストマーを添加した直鎖型PPSを用いる。

1 負極缶
2 負極
3 ガスケット
4 セパレータ
5 正極
6 正極缶



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを含有するケイ素酸化物を負極とし鉄の硫化物を正極、またはリチウムを含有するケイ素酸化物を負極としリチウムを含有するチタン酸化物を正極、またはリチウムを含有するチタン酸化物を負極としリチウムを含有するマンガン酸化物を正極とする非水電解質電池において、負極缶と正極缶との間に介在するガスケットとして、ポリフェニレンスルファイド樹脂を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 ガスケットとして直鎖型ポリフェニレンスルファイド樹脂にガラス繊維または熱可塑性エラストマーを含むことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を負極活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いる非水電解質二次電池に関するものであり、特に高温環境下におけるガスケット材料の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来は、ガスケットとして例えばポリプロピレン樹脂を用いたボタン形やコイン形の有機電解質電池は、近年特に携帯型の電子機器や通信機器等に高エネルギー密度で且つ経済性の観点から、メモリーバックアップ用電源として用いられている。最近、この種の電池を含めて回路基板上にリフローハンダ（高温雰囲気中でのハンダ、例えば 180～240℃）で装着できて且つこのような高温環境下に曝された後でも電池性能が維持できることが強く要望されている。

【0003】 これら要求を満たすため、特に電池の構成材料の一つであるガスケットの改善が行われてきたが十分ではなかった。ここで、従来のこの種のボタン形二次電池（直径 6.8mm 厚さ 2.1mm）の構成例を図 1 に示す。図中、1 はステンレス鋼よりなる負極缶、2 はリチウムを含有するケイ素酸化物、またはリチウムを含有するチタン酸化物からなる負極、3 はポリプロピレン樹脂からなるガスケット、4 はガラス繊維からなるセパレータ、5 は鉄の酸化物、またはリチウムを含有するチタン酸化物、またはリチウムを含有するマンガン酸化物からなる正極、6 はステンレス鋼よりなる正極缶、電解液としてプロピレンカーボネイトを溶媒とした中に溶質 0.5～1mol/l 過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた。

【0004】 通常、ポリプロピレン樹脂は熱的安定性（融点：164～170℃）、機械的強度や化学的抵抗性に優れているためボタン形やコイン形電池のガスケットに用いられてきた。そして前記ガスケットは正極缶と負極缶との絶縁、電池内部からの漏液防止さらに外部（大気中）の水分侵入の防止の機能を持って配置されて

いる。ところが、高温環境下（前記のリフローハンダ条件）ではガスケットが融解するため前記ガスケットと正極缶及び負極缶との接触面に間隙ができ漏液が発生したり、さらにはガスケットに装着してある負極缶の外れなどにより著しく電池の損傷を招いている。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】 従来の電池は、前述したように高温環境下例えばリフローハンダ（例：180℃で 5 分さらに 240℃で 10 秒の雰囲気）を行うとガスケット材料のポリプロピレンの融解によって漏液の発生、液の飛散により例えば回路基板に搭載されている他の電子部品に付着するためこれらの機能もまた損傷させる。本発明は上記の問題点を解決するもので、リフローハンダ付けが可能である非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムを含有するけい素酸化物を負極、鉄の硫化物を正極、またはリチウムを含有するけい素酸化物を負極、リチウムを含有するチタン酸化物を正極、またはリチウムを含有するチタン酸化物を負極、リチウムを含有するマンガン酸化物を正極とする非水電解質電池において、正極缶と負極缶の間に介在するガスケットとしてガラス繊維または熱可塑性エラストマーを添加した直鎖型ポリフェニレンスルファイド（PPS）樹脂を用いる構成である。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明は、以上の構成とすることで、リフローハンダの高温環境下で漏液や破損を防止し、信頼性を一層向上させた電池を提供することができる。

【0008】

【実施例】 本発明の実施例を図 1 を参照しながら説明する。

（実施例 1） 負極は導電剤と結着剤を含むリチウム含有ケイ素酸化物（ Li xSi yO z ）、正極は導電剤と結着剤を含む鉄の硫化物（ Fe S ）、電解液はプロピレンカーボネイトに過塩素酸リチウム 0.8mol/l 溶解したもの、セパレータは有機バインダーを含むガラス繊維不織布であり、前記要素は従来電池と同じで、以下本発明のガスケット 3 は、 Si O_2 を主成分としたガラス繊維 30 重量%を含有した直鎖型 PPS 樹脂をシリンドー温度 340℃（樹脂熔融温度）で射出成形し、所定の形状とし図 1 のような電池を組み立てた。

【0009】 （実施例 2） ガスケットが、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを 20 重量%を含有した直鎖型 PPS 樹脂をシリンドー温度 320℃で射出成形した以外は実施例 1 と同じである。

（比較例） ガスケットが、ポリプロピレン樹脂をシリンドー温度 210℃射出成形した以外は実施例 1 と同じである。

【0010】 尚、直鎖型 PPS 樹脂中に含まれる前記ガ

ラス繊維は、機械的強度の向上、加熱変形温度の上昇、寸法安定性向上に寄与し、好ましくは5～50重量%、最適は10～40重量%である。また、前記エラストマーの含有量は、好ましくは5～30重量%でこの範囲外は硬化やひび割れが発生し特に高温において塑性変形が起こる。最適は10～25重量%である。上述したガラス繊維または熱可塑性エラストマーの含有量が上記範囲外の場合は射出成形時の樹脂の流動性が悪くなり量産に適さずさらにバリが発生し電池の組み立て上問題になる。実施例1、2および比較例について、その耐熱性は、加熱による外観変化で判断することが最も簡単な識別法であるのでこれらの電池を高温保存テストで評価を行った。その結果を表1～表3に示す。尚、高温保存時間は160℃および180℃では各10分間、240℃では10秒間とした。

【0011】表1はガスケットの変色と変形有無を目視で判定したものである。表2はガスケットと正、負極缶の間隙からの漏液有無を20倍の顕微鏡にて観察した結果である。

【0012】

【表1】

ガスケット変色、変形の有無			
	160℃	180℃	240℃
実施例1	不変	不変	不変
実施例2	不変	不変	やや変色
比較例	変形小	変形大	変形大

【0013】

【表2】

漏液発生の有無			
	160℃	180℃	240℃
実施例1	無し	無し	無し
実施例2	無し	無し	無し
比較例	無し	有り	電池破損

電気特性測定結果

	保存前		160℃		180℃		240℃	
	EO(V)	RI(Ω)	EO(V)	RI(Ω)	EO(V)	RI(Ω)	EO(V)	RI(Ω)
実施例1	1.48	45	1.48	47	1.47	50	1.46	53
実施例2	1.50	46	1.49	48	1.48	51	1.47	55
比較例	1.48	46	1.47	70	1.43	147	電池破損	

テスト電池:621サイズ

各 n=12 の平均値

【0017】以上、詳述したようにガラス繊維または熱可塑性エラストマーを含む直鎖型PPS樹脂は、流動性が良く寸法安定性に優れるために精度良くガスケットが成形でき且つ、このガスケットは機械特性はもちろん熱変形温度が260℃以上と耐熱性が特に優れているため、耐高温性が要求される電池用ガスケットには最適である。

【0018】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の非水電解質電池は高温環境のリフローハンダにたいして使用が可能となる効果が得られ、その工業的価値は大

【0014】表1、2より、ガスケットとして用いた実施例1、2の直鎖型PPS樹脂は、高温環境下で外観の変化がわずかに見られる程度であり、さらに漏液も見られないことから良好な耐熱性を示した。一方、比較例のポリプロピレン樹脂は160℃と180℃では融解による変形が起こり漏液が発生し、240℃ではガスケットの変形がさらに進み、高温での電池内圧の上昇による電池膨らみを抑制できず破損した。

【0015】表3に高温保存後の开路電圧(Eo)と内部抵抗(Ri)の測定結果を示す。表3から、実施例1と2は、160～240℃の間でEoとRiの変化は僅かであるが、比較例は160℃と180℃ではEoの低下とRiの上昇が顕著で電池性能が劣化、240℃保存では電池が破損しEo、Riの測定はできなかった。上記の結果から、従来のポリプロピレンからなるガスケットより本発明の直鎖型PPS樹脂からなるガスケットが優れていることがわかる。尚、リチウムを含有するケイ素酸化物を負極、リチウムを含有するチタン酸化物を正極、またはリチウムを含有するチタン酸化物を負極、リチウムを含有するマンガン酸化物を正極とした電池についても同様の結果を得た。

【0016】

【表3】

きいものである。

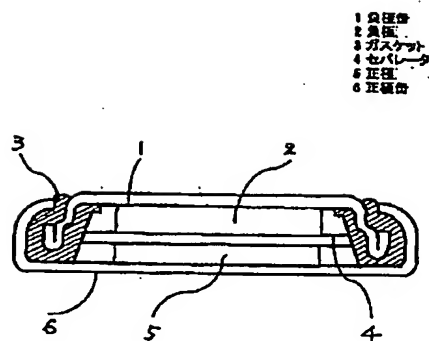
【図面の簡単な説明】

【図1】ボタン形電池の構成断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極缶
- 2 負極
- 3 ガスケット
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 正極缶

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 次夫

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコー電子工業株式会社内

(72)発明者 田原 謙介

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコー電子工業株式会社内